

N° D'ORDRE :
502

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

François DEWILDE

1^{re} THÈSE :

RECHERCHES SUR QUELQUES COMPOSÉS ω ALCOXYLÉS :

Aldéhydes $RO (CH_2)_n CHO$

et Glycols $RO (CH_2)_2 C (OH) R' R''$

2^e THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 27 octobre 1955 devant la Commission d'examen

M. PREVOST	Président
M. WIEMANN	} Examineurs
M. NORMANT	

PARIS
IMPRIMERIE R. FOULON
29, RUE DEPARCIEUX, 29

1955

N° D'ORDRE :
502

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

François DEWILDE

1^{re} THÈSE :

RECHERCHES SUR QUELQUES COMPOSÉS ω ALCOXYLÉS :

Aldéhydes $RO (CH_2)_n CHO$

et Glycols $RO (CH_2)_2 C (OH) R' R''$

2^e THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 27 octobre 1955 devant la Commission d'examen

M. PREVOST	Président
M. WIEMANN	{ Examineurs
M. NORMANT	

PARIS

IMPRIMERIE R. FOULON

29, RUE DEPARCIEUX, 29

1955

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LAPORTE	T Physique générale et Radioactivité.
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	JANET	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.
R. LÉVY	T Physiologie comparée.	PETIT	T Biologie maritime.
FOCH	T Mécanique physique et expérimentale.	QUENEY	T Météorologie et Dynamique atmosphérique.
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale.	GALLIEN	T Embryologie.
De BROGLIE	T Théories physiques.	EICHORN	T Biologie végétale (P.C.B.).
JOB	T Chimie générale.	De CUGNAC	T Biologie végétale (P.C.B.).
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique.
GARNIER	T Géométrie supérieure.	THELLIER	T Physique du Globe.
PÉRÈS	T Mécanique des fluides et applications.	AUDUBERT	T Electrochimie.
LAUGIER	T Physiologie générale.	L'HÉRITIER	T Génétique.
M. CURIE	T Physique (P.C.B.).	GRIVET	T Radioélectricité.
BARRABE	T Géologie structurale et Géologie appliquée.	PONCIN	T Mécanique des fluides.
G. DARMOIS	T Calcul des probabilités et Physique mathématiques.	THIERY	T Mécanique appliquée.
J. BURCART	T Géographie physique et Géologie dynamique.	DUBREIL	T Arithmétique et Théorie des nombres.
Mme JOLLET-CURIE	T Physique nucléaire et Radioactivité.	QUELET	T Chimie organique.
PLANTFOL	T Botanique.	CAGNIARD	T Géophysique appliquée.
CABANNES	T Recherches physiques.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.
GRASSE	T Evolution des êtres organisés.	CUVILLIER	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
PRÉVOST	T Chimie organique.	JUNG	T Pétrographie.
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TRILLAT	T Chimie physique.
CHAUDRON	T Chimie appliquée.	WIEMANN	T Chimie (M.P.C.).
WYART	T Minéralogie.	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste.
TEISSIER	T Zoologie.	VASSY	Physique de l'atmosphère.
MANGENOT	T Biologie végétale.	DESTOUCHES	Théories physiques.
P. AUGER	T Physique quantique et Relativité.	M. PRUVOST	T Géologie.
MONNIER	T Physiologie des fonctions.	AMIEL	T Chimie (P.C.B.).
PIVETEAU	T Géologie.	HOCART	T Minéralogie.
ROCARD	T Physique (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU	T Physique (P.C.B.).
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.).	COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE	T Chimie générale.	MAY	T Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T Mécanique générale.	CHOQUET	T Calcul différentiel et intégral.
COULOMB	T Physique du Globe.	FELDMANN	Biologie (P.C.B.).
Mlle COUSIN	T Biologie animale (P.C.B.).	GUINIER	T Physique (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T Chimie minérale.	JOST	T Biologie (P.C.B.).
P. DRACH	T Zoologie.	FORTER	T Calcul des probabilités.
KASTLER	T Physique.	SCHWARTZ	T Méthode mathématique de la physique.
EPHRUSSI	T Génétique.	CHOUARD	T Physiologie végétale.
WURMSER	T Biologie physico-chimique.	MALAVARD	T Aviation.
RIVIÈRE	T Géologie (S.P.C.N.).	BRELOT	T Calcul différentiel.
GAUTHERET	T Biologie végétale (P. C. B.).	NORMANT	T Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T Physique.	BÉNARD	T Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS	T Biologie cellulaire.	BUVAT	Botanique (E.N.S.).
ARNULF	T Optique appliquée.	DUGUÉ	T Statistique mathématiques.
Max MORAND	Physique.	GÉLOSO	T Chimie (P.C.B.).
SOLEILLET	T Physique.	SOULAIRAC	T Psychophysiologie.
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.	ULRICH	T Physiologie végétale.
DANJON	T Astronomie.	MARÉCHAL	T Optique théorique et appliquée.
FROMAGEOT	T Chimie biologique.	KIRRMANN	T Théories chimiques.
		CHADEFAUD	Botanique.
		DESTRIAU	Physique (M.P.C.).
		Mlle Le BRETON	Physiologie générale.
		SALEM	Mathématiques générales.
		ESCLANGON	T Physique (P.C.B.).
		LELONG	T Mathématiques générales.

Secrétaire général CH. MONIER

A Mon Maître

Monsieur H. NORMANT

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Témoignage de ma sincère reconnaissance.

A MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553821_0024

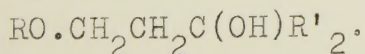
INTRODUCTION

Les aldéhydes constituent, par leur grande aptitude réactionnelles, une des fonctions les plus attachantes de la chimie organique.

Si l'on introduit, dans une telle molécule, une autre fonction capable d'en modifier les propriétés, l'étude du corps résultant présente tant du point de vue théorique selon l'éloignement des deux fonctions que du point de vue des applications pratiques, un intérêt accru. Ainsi Rotbard (1) a montré que les aldéhydes α alcoxylés où $R \gg C_8$, présentent des propriétés olfactives intéressantes pour la parfumerie.

C'est dans ce cadre que se plaçait, initialement, notre étude générale des aldéhydes ω alcoxylés $RO(CH_2)_nCHO$ ($1 \leq n \leq 4$), auxquels on devait accéder par une méthode unique et rapide de préparation: la réduction catalytique des acides suivant Sabatier et Mailhe.

Dans la plupart des cas, nous sommes parvenus avec des rendements variables aux aldéhydes attendus et des condensations magnésiennes sur certains d'entre eux ont permis, ensuite, d'obtenir des monoéthers de glycols 1-4 saturés et éthyléniques. Cependant, cette méthode ayant échoué dans le cas des dérivés alcoxypropioniques, notre travail s'est orienté plus spécialement vers l'étude de fonctions possédant un groupement éther-oxyde en β . Nous avons été ainsi amenés à nous intéresser aux monoéthers de β glycols dont la fonction alcool libre est tertiaire:



Dans ce domaine, en effet, la littérature ferait entièrement défaut si Reynolds (2) n'en avait donné un exemple où les radicaux substituants sont à la fois aliphatiques et aromatiques.

Le comportement de ces composés vis à vis des agents de déshydratation a retenu, en particulier, notre attention. Les résultats assez variés suivant la masse moléculaire, permettent une comparaison soit avec les dialcoylvinylcarbinols $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{C}(\text{OH})\text{R}_2$, soit avec les trialcoylcarbinols.

Bien que des travaux nombreux et importants sur les monoalcoylvinylcarbinols aient été faits, notamment par Delaby (3), Bouis (4), Prévost (5), on ne trouve que très peu de documentation sur la stabilité des alcools dialcoylés. Locquin et Sung Wouseng (6), en 1922, signalent leur déshydratation facile en hydrocarbures sans en pousser plus loin l'étude. Toutefois en 1952, la parution d'une note russe (7) apporte des renseignements à ce sujet et confirme notre idée de rapprocher les composés:



Nous avons essayé, enfin, d'expliquer le mécanisme de la dégradation des monoéthers de β glycols.

Notre travail sera ainsi divisé en trois parties:

- 1/ Préparation des acides ω alcoylés.
- 2/ Passage aux aldéhydes correspondants $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$.
- Cas particulier où $n = 2$. Réactions d'addition.
- 3/ Dégradation des monoéthers de β glycols.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur H.NORMANT, qui a bien voulu me guider dans la réalisation de ce travail et me faire bénéficier de ses précieux conseils. Je l'assure de toute ma reconnaissance pour la bienveillante attention qu'il m'a sans cesse témoignée.

J'adresse mes remerciements à MM. les Professeurs PREVOST et WIEMANN qui ont bien voulu faire partie de mon jury.

Je remercie également le Centre National de la Recherche Scientifique dont l'aide m'a permis de mener à bien ce travail.

lère Partie.

Préparation des acides ω alcoylés.

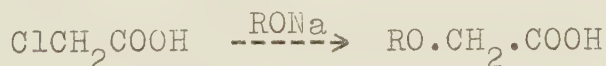
I) Partie théorique.

La littérature fournit une abondante documentation sur la préparation des acides ω alcoylés linéaires $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (I). La saponification des esters alcoylés par la potasse concentrée et l'hydratation des nitriles sont les procédés généralement employés pour l'obtention de ces acides. Néanmoins, des méthodes d'application plus restreinte donnent, dans certains cas, des rendements supérieurs.

Dans notre travail, nous avons préparé les acides du type (I), possédant de 1 à 4 carbones dans la chaîne méthylénique, en nous adressant aux deux procédés mentionnés dont nous examinerons l'application dans les divers cas.

1/ $n = 1$ Acides alcoxyacétiques : $\text{RO}.\text{CH}_2.\text{COOH}$

On sait depuis longtemps que l'action d'un alcoolate alcalin sur un acide α halogéné conduit directement aux acides α alcoylés (8) (9). A partir de l'acide monochloracétique, en suivant les indications d'Organic Syntheses (10), nous avons préparé:



avec $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ Rdt 70% E_{12} 97-99°

et $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ Rdt 65% E_{12} 118-120°

Ces acides étaient déjà connus et la littérature donne

pour $R = C_2H_5$ E_{19} 104° (9) E_{760} 206° (11)

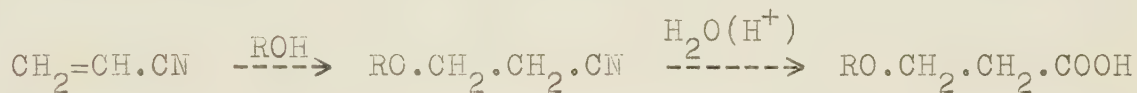
$R = C_4H_9$ E_{9-10} $113-114^\circ$ (12)

Gauthier (13) signale que l'hydrolyse acide du nitrile $ROCH_2CN$ fournit un rendement meilleur. Cet avantage n'est qu'apparent car il faut préparer ce nitrile.

2/ $n = 2$ Acides β alcoxypropioniques: $RO.CH_2.CH_2.COOH$

La facilité avec laquelle on prépare et on hydrolyse les nitriles alcoylés correspondants nous a fait choisir cette voie.

A l'acrylonitrile est additionné, en quantité moléculaire, de l'alcool contenant 2% en poids d'une solution de soude (14). Cette cyanoéthylation se produit avec des rendements de 90%.



L'hydrolyse acide (2 moles de HCl concentré et une mole de nitrile) (15) donne aisément les acides alcoxypropioniques, préparés avec

$R = C_2H_5$ $C_2H_5O(CH_2)_2COOH$ $E_{12,5}$ $107-109^\circ$ Rdt 80%

et $R = C_4H_9$ $C_4H_9O(CH_2)_2COOH$ E_{16} $133-134^\circ$ Rdt 68%

Dans la littérature, on trouve:

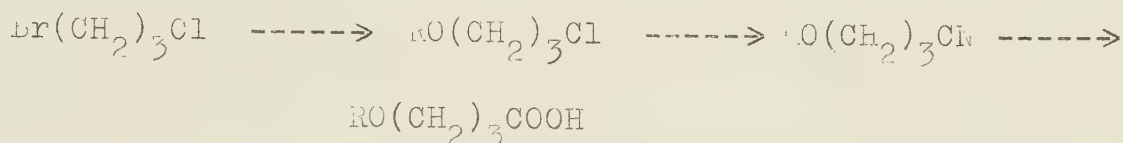
pour $R = C_2H_5$ E_{19} 119° (12) et $R = C_4H_9$ E_1 $96-97^\circ$ (15).

3/ $n = 3$ Acides ω alcoxybutyriques : $RO.(CH_2)_3COOH$

Dans cette série, les modes de préparation sont nombreux

Palomaa (12) les a d'abord obtenus en prenant comme matière première le chlorobromure de triméthylène $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$.

Les passages successifs à l'étheroxyde halogéné, puis au nitrile et enfin à l'acide par une hydrolyse alcaline



entraînent une série de réactions incompatibles avec un rendement satisfaisant. Le même auteur a ensuite utilisé la synthèse malonique (16) à partir de l'étheroxyde halogéné $\text{RO}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$. Quoique d'application plus simple, cette méthode nous a paru insuffisante en raison du faible rendement final (16,5%) à partir de l'étheroxyde halogéné).

Nous avons préféré nous adresser à la réaction de Pittig et Strom (17), que nous avons améliorée et étendue à divers alcools. Ce procédé utilise la butyrolactone, produit maintenant commercial selon:



On obtient, à côté de l'acide, une quantité non négligeable de dibutyrolactone provenant de la condensation à chaud de 2 molécules de lactone sous l'influence de l'alcoolate.



En opérant à reflux de l'alcool utilisé les rendements ne sont pas satisfaisants; ils sont notablement plus élevés si on opère sous pression. Le tableau suivant résume divers essais ef-

fectués avec C_4H_9ONa :

<u>Températures.</u>	<u>Rendements en acide.</u>
70° (à reflux)	34%
115° (en autoclave)	40%
122° (en autoclave)	58
134° (en autoclave)	65.
150° (en autoclave)	63.

Les acides étant partiellement solubles dans l'eau (surtout les méthoxy et éthoxybutyriques) on peut procéder à une extraction continue des solutions aqueuses, ce qui améliore les rendements indiqués ci-dessus de 5 à 10%.

De plus, les différents acides obtenus sont souvent accompagnés de leur ester $RO(CH_2)_3COOR$. Un énergique refroidissement lors de la libération par HCl est nécessaire pour diminuer l'importance de cette estérification.

<u>Acides.</u>	$RO(CH_2)_3COOH$		
R	E_{10}	Rdt	Données antérieures
CH_3	112°	55%	E_{760} 227-228° (12)
C_2H_5	118-120°	73%	E_{760} 231° (17)
C_4H_9	137°	65%	E_4 122-123° (16)

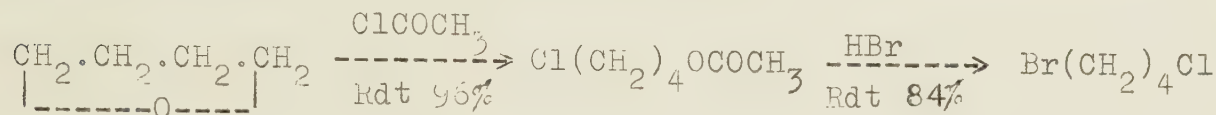
4./ n = 4 Acides α alcoxyvalériques. $RO(CH_2)_4COOH$

Qu'on saponifie le γ alcoxypropyldiéthylester de l'acide malonique (rendement 37%) (18) ou qu'on alcoxyle un dérivé halogéné de l'acide valérique (rendement 20%) (20), l'obtention de l'acide n'est pas avantageuse.

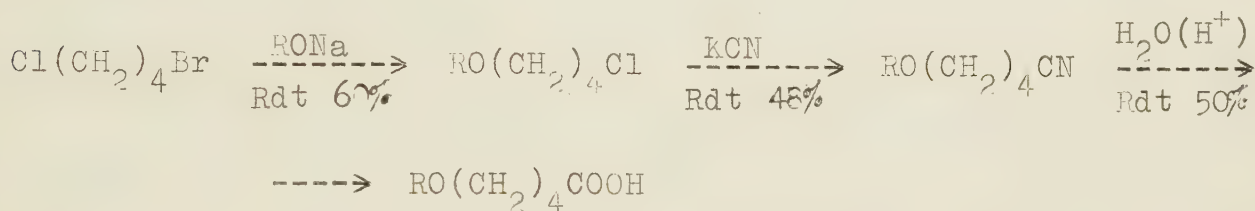
Il est préférable de s'adresser au chlorobromure de tétraméthylène obtenu dans de bonnes conditions à partir du tétrahy-

drofuranne (20).

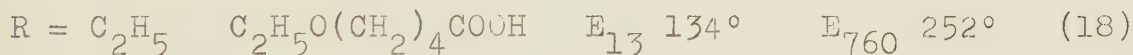
Celui-ci traité par le chlorure d'acétyle fournit le chloracétate 1-4 qui soumis à l'action d'une solution saturée de HBr conduit au chlorobromure de tétraméthylène.



Le passage à l'acide alcoxylé se fait par les réactions habituelles:



L'action d'un alcoolate fournit, en fait, le mélange: $\text{RO}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ et $\text{RO}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ qui, sans être rectifié est traité par KCN. Acides préparés:



II) Partie expérimentale.

-Acide ω éthoxybutyrique. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$

On prépare 1,5 molécule d'éthylate de sodium en traitant 3,5g. de sodium par un excès d'alcool éthylique absolu. On transvase dans un autoclave, ajoute une molécule de butyrolactone et chauffe pendant 12 heures entre 120 et 125°. Après refroidissement, l'éthoxybutyrate de sodium, qui se présente sous la forme d'un solide blanchâtre est transvasé dans un ballon. On chasse la majeure partie de l'alcool, puis on libère l'acide par 150 cm³ de

HCl au demi, ajoutés progressivement, avec agitation et à une température inférieure à 0° (mélange glace-sel). On décante, extrait à l'éther et sèche sur SO_4H_2 pendant 48 heures. On chasse ensuite l'éther et distille sous vide. Des têtes passent entre 71 et 73° sous 10 mm.; elles correspondent à l'ester éthylique de l'acide (on le trouve en quantité plus ou moins faible suivant le refroidissement lors de la libération de l'acide). La température monte ensuite rapidement et on recueille vers 118-120°, (sous 10 mm.) 90 g. d'acide éthoxybutyrique. Rendement 68%. Il reste un résidu difficilement soluble dans l'éther mais facilement dans l'alcool ou l'eau chaude: la dibutyrolactone.

- Pour l'acide méthoxybutyrique, la technique est la même; l'autoclave a été chauffé à 118-120°.

- Dans le cas de l'acide butoxybutyrique, la température de reflux du butanol permet de travailler à la pression atmosphérique.

Esters alcoxybutyriques.

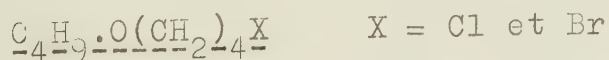
Pour chaque acide, un certain nombre d'esters ont été préparés, en chauffant 4 heures à reflux le mélange acide et alcool en présence de SO_4H_2 .

Nous donnons, à la fin de la partie expérimentale un tableau comportant la liste des esters obtenus et leurs constantes physiques.

Acide w butoxyvalérique.



Le chlorobromure de tétraméthylène est préparé suivant la méthode de G.Voreux (20)



Dans un tricol, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur et

d'une ampoule à brôme, on prépare 0,1 mole de butylate de sodium par action de 2,3 g. de sodium sur un excès de butanol. On ajoute goutte à goutte, en refroidissant, 0,1 mole de chlorobromure de tétraméthylène (17 g.), puis on chauffe à reflux 3 heures. On chasse l'alcool en excès, refroidit et reprend par le minimum d'eau pour dissoudre les sels de sodium. Après décantation, on extrait trois fois la couche aqueuse à l'éther; on sèche sur SO_4Na_2 , chasse l'éther et distille.

Il passe des têtes vers 70° sous 17 mm. C'est le $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ inattaqué, puis on recueille 5 g. distillant entre 91 et 94° , $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$, et 6 g. d'un mélange de $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ riche en $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$, ce dernier passant entre 100 et 110° ; le rendement global est de 60%.

ω -butoxyvaléronitrile. $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O N}$)

Dans un ballon muni d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'une ampoule à brôme, on dissout 18,4 g. de CNNa finement pulvérisé et 0,4 g. de LiNa dans le minimum d'eau. On ajoute 57,5 g. de $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ puis un volume égal d'alcool et maintient à reflux pendant 3 à 4 heures tout en agitant. On chasse l'alcool, décante, extrait plusieurs fois la couche aqueuse à l'éther, sèche sur SO_4Na_2 ; on chasse l'éther et distille. On recueille 26,5 g. de produit passant à 114° sous 15 mm. soit un rendement de 50%. La fraction de coeur présente les constantes suivantes:

$E_{15}^{114^\circ}$, d_4^{22} 0,8761, n_D^{22} 1,4262; R_f . calc. 44,96, obs. 45,35.

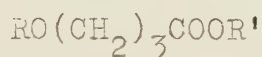
Analyse: $N\%$ tr. 8,95, calc. 9,03 pour $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O N}$.

Acide ω -butoxyvalérique.

On ajoute peu à peu 32 cm³ de HCl concentré à 15,3 g. de $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$. On chauffe le mélange 30 minutes à $70-80^\circ$ puis 3 heures à $90-100^\circ$. On laisse refroidir, filtre, lave les cris-

taux plusieurs fois à l'éther. Le filtrat est décanté, épuisé à l'éther et le tout est séché sur SO_4Na_2 . Par distillation, on obtient, en tête, un peu de $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$, puis 8,6 g. d'acide butoxyvalérique bouillant à 155° sous 15 mm. Rendement 50%.

Esters alcoxybutyriques.



R	R'	E_{10}	n_D^t	d_4^t	RM.	
					calc.	obs.
CH_3	C_2H_5	64°	$1,4150/_{12}$	0,9695	37,83	37,71
CH_3	C_3H_7	$77^\circ 5$	$1,4168/_{16}$	0,9449	42,45	42,38
CH_3	C_4H_9	$92^\circ 5$	$1,4221/_{13}$	0,9387	47,07	47,10
C_2H_5	C_3H_7	88°	$1,4176/_{16}$	0,9266	47,07	47,20
C_2H_5	C_4H_9	100°	$1,4233/_{12}$	0,9241	51,69	51,83
C_4H_9	CH_3	90°	$1,4212/_{14}$	0,9368	47,07	47,11
C_4H_9	C_2H_5	$97^\circ 5$	$1,4235/_{12}$	0,9230	51,69	51,92
C_4H_9	C_4H_9	$125^\circ 5$	$1,4295/_{12}$	0,9117	60,93	61,14

2ème Partie.

Aldéhydes ω alcoylés $RO(CH_2)_nCHO$

Parmi les aldéhydes ω alcoylés, les alcoxyacétiques ($n = 1$) ont été les plus étudiés. On les obtient soit par hydrolyse acide de l'acétal (21) (22), soit par déshydrogénation catalytique des alcools correspondants (23), soit par oxydation d'un α monoéther du glycérol au tétracétate de plomb (méthode de Criegee) (22) (24):



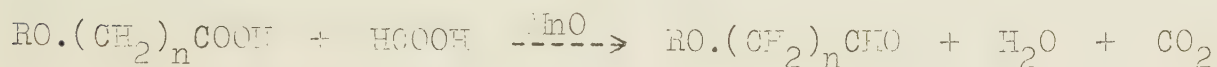
Cette dernière méthode a permis à R. Paul (25) d'obtenir les aldéhydes ω alcoxybutyriques, $n = 3$, à partir des monoéthers du pentanetriol 1-2-3.

Nous avons pensé que la réduction des acides $RO.(CH_2)_nCOOH$ par $HCOOH$ pouvait être un mode unique de préparation de ces aldéhydes, valable quelque soit n . En fait, si $n = 1, 3$ et 4 , on arrive bien aux aldéhydes attendus; mais, si $n = 2$, il y a cracking de l'acide sans réduction; la réaction sera étudiée à part.

A/ Réduction des acides $RO.(CH_2)_nCOOH$ en $RO.(CH_2)_nCHO$

Le passage des acides aux aldéhydes par voie catalytique a été réalisé selon les indications de Sabatier et Mailhe (26). Le catalyseur utilisé est l'oxyde manganoux que l'on prépare facilement à partir du carbonate de manganèse et qui garde longtemps son activité.

A une température supérieure à 300°, on fait réagir l'acide à transformer sur un volume double d'acide formique. En présence du catalyseur, l'acide formique provoque la réduction:



Cette méthode nous a permis d'obtenir des aldéhydes avec des rendements de l'ordre de 30 à 50% (29).

La mise au point de la catalyse a été faite pour l'acide éthoxybutyrique. On a procédé à des essais systématiques pour déterminer l'influence de la température sur le rendement. Le débit de passage des deux acides sur le catalyseur étant toujours maintenu à 15 cm³ par heure, nous avons trouvé les résultats suivants:

Températures	% aldéhyde	% acide non transformé
300°	6	60
340°	45	35
360°	28	28
400°	25	16

La température adoptée a donc été de 340°. Comme il y a formation d'eau dans la réaction, il est nécessaire de procéder au relargage de l'aldéhyde (plus ou moins soluble suivant la condensation en carbone) de sa solution aqueuse.

Technique de la catalyse

L'appareil se compose:

- d'un tube à catalyse placé dans un four électrique d'un mètre environ,

- d'une burette graduée, contenant le mélange des deux acides, montée en vase de Mariotte de manière à permettre un écoulement régulier,
- d'une arrivée de gaz inerte (azote), avec compte-bulles à H_2SO_4 pour l'entraînement des vapeurs à travers le catalyseur,
- et d'un réfrigérant placé à la sortie du four.

Le catalyseur est préparé dans le tube à catalyse. On prend, comme support, de la ponce en gros grains. La ponce imprégnée de CO_3Mn commercial est introduite dans le tube sur une longueur d'environ 60 cm. On chauffe vers 400° en faisant passer un courant de vapeur de méthanol. La ponce passe du brun rosé au vert pâle, ce qui correspond à la formation de MnO . Le tube est alors prêt pour la réaction.

La réduction est conduite à 340° à température constante (contrôlée par un couple thermoélectrique). L'acide à réduire est additionné d'un volume double d'acide formique et le mélange est écoulé à raison de 15 cm³ par heure. On recueille, après condensation des vapeurs, un mélange d'eau et de produits organiques. L'aldéhyde soluble dans l'eau est relargué à froid de la solution aqueuse par CO_3K_2 . On extrait à l'éther et sèche sur SO_4Na_2 . Deux jours de contact et l'emploi de la secoueuse ne sont pas superflus pour éliminer l'eau retenue par le produit. Après avoir chassé l'éther, on distille. On recueille, après des têtes renfermant un peu d'eau, l'aldéhyde avec un rendement de 30 à 50%; on récupère ensuite l'acide non transformé.

Résultats pour les séries où $n = 1, 3$ et 4 .

$n = 1$ Aldéhydes alcoxyacétiques $\text{RO}.\text{CH}_2.\text{CHO}$

$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ La catalyse fournit un aldéhyde dont la fraction principale passe entre 89 et 92° (rendement 45%). Il correspond bien au mélange azéotropique aldéhyde-eau (21,8% d'eau), signalé par les auteurs américains (23) (24) $E_{760} \ 90 - 91^\circ$.

Nous n'avons pas isolé l'aldéhyde anhydre ($E_{760}^{105-106^\circ}$). Toutefois, nous avons pu dans ce mélange azéotropique caractériser l'aldéhyde par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone préparée suivant la technique usuelle (30). Recristallisée dans l'alcool, elle fond à 117° (bloc). La littérature (23) indique $F = 116-117^\circ$.

Nous avons également constaté que l'aldéhyde se polymérisait avec le temps et qu'il était nécessaire de distiller lentement le corps transformé, avec un peu d'acide paratoluène sulfonique, pour le ramener en partie à l'état de monomère.

$R = C_4H_9$ Le fractionnement du produit brut est difficile. On arrive cependant à isoler une portion principale aldéhydique dont le point d'ébullition est assez mal défini (rendement 30%) compris entre 130 et 137° . L'aldéhyde réduit bien la liqueur de Fehling mais nous ne sommes pas arrivés à avoir la semi-carbazone, échec qu'a constaté F. Frausz (22) dans la préparation de ce corps par hydrolyse acide de son acétal. Comme l'a montré ce dernier auteur, l'aldéhyde évolue vite, les constantes varient et la cryoscopie révèle que très rapidement on a affaire à un corps polymérisé. Cette instabilité particulière explique l'absence de formation du dérivé cristallisé de ce corps que la distillation lente en présence d'acide paratoluène sulfonique n'arrive même pas à dépolymériser.

$n = 3$ Aldéhydes alcoxybutyriques $RO.(CH_2)_3CHO$

$R = CH_3$ L'aldéhyde méthoxybutyrique obtenu passe à $138-140^\circ$ sous la pression atmosphérique avec un rendement de 50%.

La dinitro-2,4 phénylhydrazone cristallise de l'alcool en aiguilles jaunes fusibles à 88° .

R. Paul, par oxydation des monoéthers de pentanetriol a obtenu ce composé et indique les mêmes constantes.

$R = C_2H_5$ L'aldéhyde éthoxybutyrique trouvé bout à

152-154° (E_{17} 50-52°) rendement 45%. La dinitro-2,4 phénylhydrazone se présente sous forme d'aiguilles jaunes fondant à 86°.

H. Paul indique E_{760} 154-155°, $F = 87^\circ$.

$R = C_4H_9$ L'aldéhyde a été obtenu avec un rendement de 50%. La fraction de coeur présente les constantes suivantes:

E_{14} 78°, d_4^{19} 0,9055, n_D^{19} 1,4233; RM. calc. 40,81, obs. 40,51

Sa dinitro-2,4 phénylhydrazone cristallise en aiguilles jaunes, $F = 82^\circ$.

Analyse: N% tr. 16,91, calc. 17,28 pour $C_{14}H_{20}O_5N_4$.

$n = 4$ Aldéhydes alcoxyvalériques $RO.(CH_2)_4CHO$

Les rendements de la transformation acide-aldéhyde ne dépassent pas ici 30%.

$R = C_2H_5$ L'aldéhyde ω éthoxyvalérique bout à 83-86° sous 20 mm.

Les aiguilles jaunes de sa dinitro-2,4 phénylhydrazone fondent à 74°.

Analyse: N% tr. 18,25, calc. 18,06 pour $C_{13}H_{18}O_5N_4$.

$R = C_4H_9$ La fraction de coeur de l'aldéhyde ω butoxyvalérique présente les constantes suivantes :

E_{15} 95-97°, d_4^{22} 0,9086, n_D^{22} 1,4304; RM. calc. 45,43, obs. 44,96

Sa dinitro-2,4 phénylhydrazone fond à 73°.

Analyse: C% tr. 52,95, calc. 53,25; H% tr. 6,50, calc. 6,50;

N% tr. 16,82, calc. 16,56 pour $C_{15}H_{22}O_5N_4$.

Parmi les aldéhydes ainsi obtenus, ceux dont la condensation en carbone est égale ou inférieure à C_5 (méthoxybutyrique compris) présentent une nette tendance à la polymérisation à la

température ambiante. Les autres ne semblent pas s'altérer car au bout d'une année leurs constantes n'ont pas varié.

B/ Décomposition des acides ω alcoxypropioniques.

Pour obtenir les aldéhydes ω alcoxypropioniques, H. Schulz (26) et Réginald H. Hall (27) fixent directement l'alcool sur la double liaison de l'acroléine:



Ils trouvent ainsi les corps cherchés avec des rendements de 15% à côté d'une importante quantité de hauts polymères.

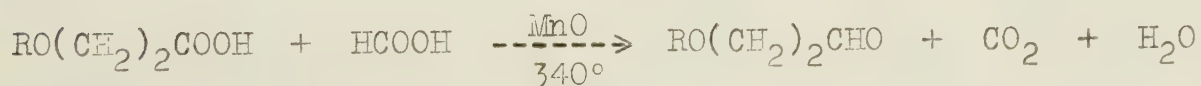
Cette mauvaise méthode de préparation semble bien être la seule indiquée dans la littérature. On pouvait donc s'attendre à rencontrer certaines difficultés dans l'obtention de ces composés par une autre voie.

Il est bien connu que les acides β hydroxylés sont instables vis à vis de la chaleur et des agents déshydratants et peuvent donner des acides éthyléniques surtout quand la fonction alcool est tertiaire.

C'est ainsi que Perkin (31) constate que l'acide β hydroxy- α β β trinéthylpropionique donne par distillation, avec élimination d'eau, de l'acide trinéthylacrylique: $(CH_3)_2C=C(CH_3)COOH$.

Dans d'autres cas, on observe une décomposition plus profonde avec formation d'alcool et de carbures éthyléniques (32).

Ayant d'abord constaté que la réduction



ne se produit pas (absence de réaction avec la dinitro-2,4 phé-

nylhydrazine), nous avons entrepris une étude systématique de la décomposition de ces acides. Parmi les produits de la catalyse, l'alcool ROH a été facilement caractérisé. Celui-ci provenait donc de la seule décomposition de l'acide de départ à 340° sans intervention de HCOOH.

Nous avons effectué une première **pyrolyse** sur coton de verre, sans catalyseur, qui nous a redonné en grande partie l'acide de départ à côté de deux produits en parties égales, l'un bouillant à 46° sous 14 mm. (acide acrylique), l'autre vers 115° sous 14 mm., dont nous parlerons plus loin (butoxypropionate de butyle).

Une deuxième pyrolyse de l'acide a été réalisée avec MnO, comme catalyseur. Cette fois, on observe une décomposition complexe et totale de l'acide. Le passage des gaz dans des absorbeurs, contenant l'un de la baryte, l'autre du brome dans CCl₄, n'a pas révélé la présence de CO₂ ni d'hydrocarbures éthyléniques, montrant que la décomposition selon:



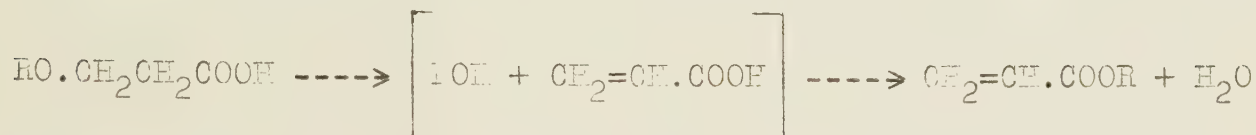
reste faible. Les produits liquides de la pyrolyse sur MnO conduisent à des résultats différents selon leur mode de traitement.

Traitement alcalin.

Pour relarguer l'alcool produit (surtout l'éthanol) de sa solution aqueuse, on sature celle-ci de CO₃F₂. Après extraction à l'éther et distillation de ce dernier, on obtient, aussi bien pour l'acide éthoxypropionique que pour le butoxypropionique, une masse épaisse allant, suivant la température de chauffe, de la consistance vitreuse à la consistance sirupeuse en passant par un état caoutchouteux plus communément observé, cependant que la prise en masse prend parfois un caractère violent. Il s'agit de polymères acryliques, respectivement des acrylates d'éthyle et de butyle formés selon la réaction globale:



qui ne rend pas compte de la décomposition primaire de l'acide alcoxypropionique:



Traitement acide.

Pour pouvoir mettre en évidence le premier stade de cette réaction, nous avons opéré en milieu acide en limitant les facteurs de polymérisation: élimination du solvant sous vide (éther), stabilisation des produits obtenus par l'hydroquinone.

De nouvelles pyrolyses effectuées avec ces précautions ont permis, par exemple avec l'acide butoxypropionique, d'identifier les produits suivants:

- butanol E₇₆₀ 118°

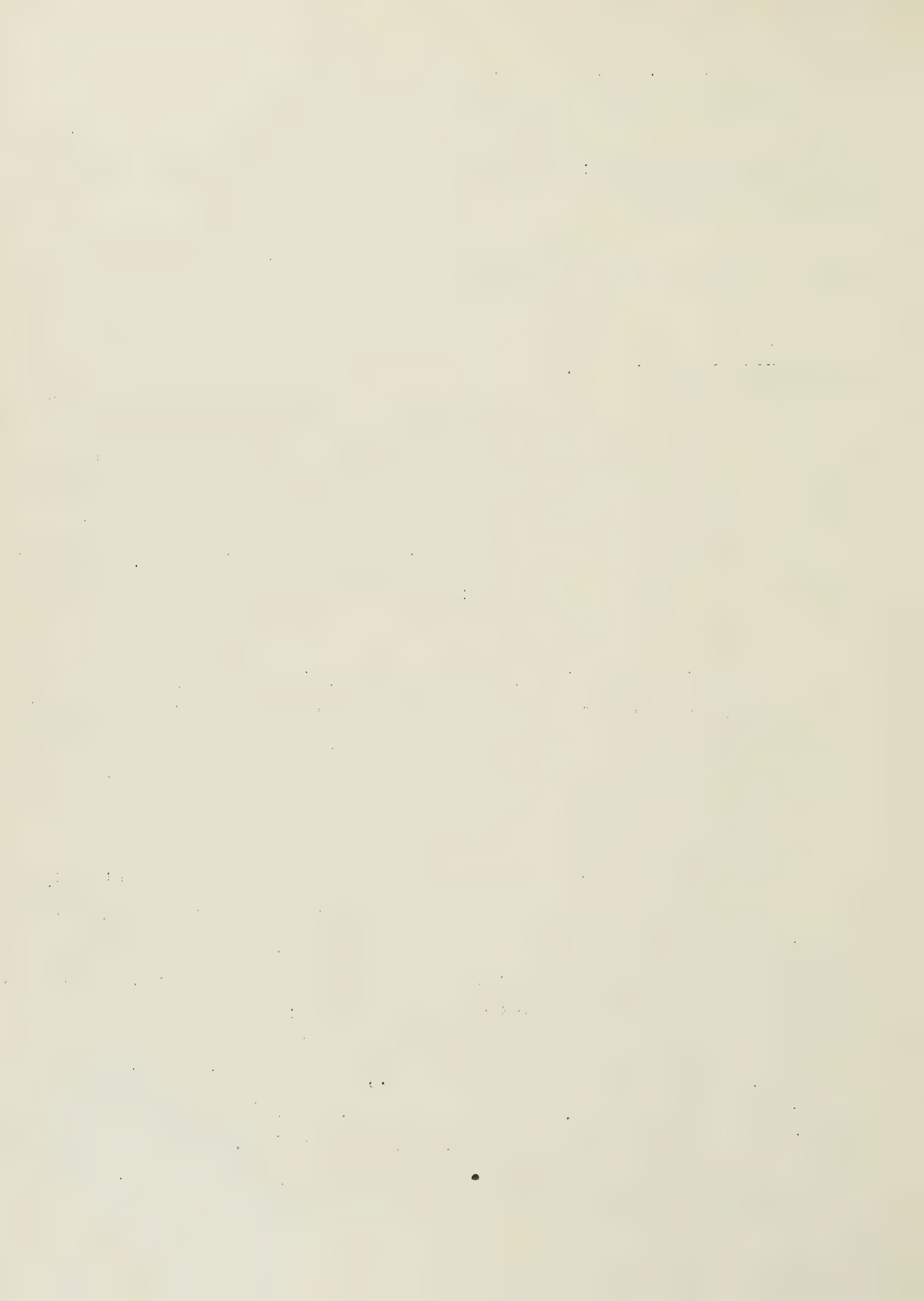
- acide acrylique, légèrement souillé d'acrylate de butyle monomère bouillant 2° plus bas, dont les constantes sont voisines de celles données par la littérature:

Constantes trouvées: F = 10° E₁₄ 46°

Littérature: (33) F = 13° E₁₅ 48°5

- butoxypropionate de butyle résultant soit de l'action du butanol déjà formé dans le tube à catalyse sur les vapeurs d'acide butoxypropionique qui y arrivent, soit de l'action prolongée du butanol sur l'acrylate de butyle monomère. Cette dernière réaction se produit effectivement:

un mélange d'acide acrylique et d'acrylate de butyle monomère, bouillant à 53° sous 26 mm., a été soumis à l'action de l'alcoolbutylique, en milieu acide, pour le transformer en acrylate de butyle identifiable. Après réaction, on n'a trouvé qu'un seul produit, le butoxypropionate de butyle E₁₄ 114°.





Les constantes de ce corps concordent bien avec celles que nous avons observées par préparation directe de l'ester à partir de l'acide et avec celles fournies par Rehberg (34)

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_4\text{H}_9$	E	d_4^t	n_D^t	obs.	calc.
obtenu par pyrolyse	114/14	0,9118/22	1,4218	56,25	56,31
préparé directement	116/15	0,9082/23	1,4202	56,31	56,31
préparé par Rehberg	101/5	0,9103/20	1,4221	56,40	56,31

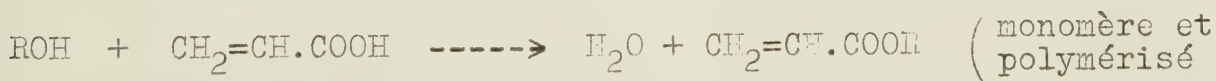
On trouve, en outre, dans cette pyrolyse

- du polyacrylate de butyle caoutchouteux,
- un peu d'acide de départ non transformé.

En résumé, les acides alcoxypropioniques subissent à 340°, en présence de MnO, une scission en alcool et en acide acrylique:



Sur cette réaction principale se greffent les réactions secondaires suivantes:



A la même température, en l'absence de MnO, la décomposition de l'acide n'est pas totale.

C/ Préparation de quelques monoéthers de glycols 1-4,

saturés et éthyléniques.

1) Monoéthers de glycols saturés

L'action des organo-magnésiens sur les aldéhydes alcoylés précédemment obtenus permet de passer aux monoéthers de glycols à fonction alcool secondaire (35).



Nous nous sommes limités à $n = 3$, avec $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ et C_4H_9 . On obtient ainsi des γ alcoxypropylalcoylcarbinols avec des rendements de 50 à 60%.

Préparation des γ alcoxypropylalcoylcarbinols.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à brôme et d'un agitateur mécanique, on prépare, selon la méthode classique, une solution étherée de 0,1 mole d'organo-magnésien. Le ballon est ensuite refroidi par un bain d'eau glacée. On y introduit goutte à goutte, avec une bonne agitation, 0,1 mole d'aldéhyde alcoxybutyrique $\text{RO}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$, dilué de son volume d'éther anhydre. La condensation terminée, on porte à reflux deux heures. On refroidit et hydrolyse par HCl au 1/2 glacé. Les solutions étherées sont séchées sur SO_4Na_2 . Après élimination de l'éther, on distille sous vide.

γ -éthoxypropyléthylcarbinol. ($\text{R} = \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$)

E_{15} 88° , déjà préparé par Dewaël (36) par réduction de la

γ -éthoxypropylcétone par le mélange ($\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Dewaël indique $E = 190^\circ - 191^\circ$ à la pression ordinaire.

γ -éthoxypropylbutylcarbinol. ($R = \text{C}_2\text{H}_5$, $R' = \text{C}_4\text{H}_9$) ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$)

Ce composé bout à $115-117^\circ$ sous 16 mm. La fraction de coeur présente les constantes:

d_4^{22} 0,8814, n_D^{22} 1,4316; RM. calc. 51,56, obs. 51,16

Analyse: C% tr. 68,94, calc. 68,96; H% tr. 12,31, calc. 12,64
pour $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$.

γ -butoxypropylbutylcarbinol. ($R = R' = \text{C}_4\text{H}_9$) ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2$)

Il bout à $135^\circ - 137^\circ$ sous 15 mm. et présente les constantes suivantes:

d_4^{22} 0,8707, n_D^{22} 1,4378; RM. calc. 60,80, obs. 60,88

Analyse: C% tr. 72,03, calc. 71,28; H% tr. 12,75, calc. 12,87
pour $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2$.

γ -butoxypropylphénylcarbinol. ($R = \text{C}_4\text{H}_9$, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$) ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$)

Il distille à $124-126^\circ$ sous 0,3 mm. Nous indiquons les constantes relevées:

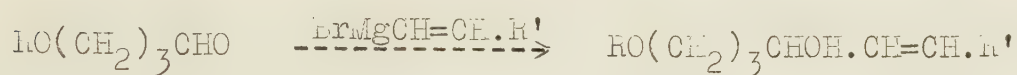
d_4^{17} 1,00, n_D^{17} 1,5127; RM. calc. 66,43, obs. 66,69

pour un échantillon dont l'analyse n'est pas satisfaisante (sans doute légèrement déshydraté)

Analyse: C% tr. 77,25, calc. 75,67; H% tr. 9,20, calc. 9,99
pour $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$.

2) Monoéthers de glycols α éthyléniques.

Le passage des dérivés carbonylés saturés (38) aux alcools α éthyléniques s'est révélé très facile du jour où H. Normant a fait connaître la préparation des magnésiens vinyliques (37). Par cette voie, nous avons préparé quelques monoéthers de glycols éthyléniques.



γ-éthoxypropylpropénylcarbinol. (R = C₂H₅, R' = CH₃) (C₉H₁₈O₂)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à brôme et d'un agitateur, on met 3,15 g. de Mg (soit 0,15 atome) en fines tournures qu'on recouvre de tétrahydrofuranne. On introduit un cristal d'iode et verse quelques gouttes d'un mélange de bromo-1 propène (0,15 mole soit 18,15 g.) et de tétrahydrofuranne en parties égales. On chauffe légèrement pour déclencher la réaction, puis on l'entretient par l'addition progressive du bromo-1 propène de façon à maintenir vers 30° le milieu réactionnel, qu'on a dilué entre temps d'environ 75 cm³ de tétrahydrofuranne. L'addition terminée, on chauffe 2 heures avec une lampe de 60 watts jusqu'à disparition du magnésium.

On refroidit alors à 0°, ce qui provoque une précipitation du magnésien puis ajoute 11,6 g. (soit 0,1 mole) de C₂H₅O(CH₂)₃CHO étendu de deux fois son volume d'éther anhydre. On porte à reflux pour achever la condensation et laisse reposer une nuit. On hydrolyse par une solution glacée eau-ClNH₄. La couche aqueuse est décantée et extraite par quatre portions de 50 cm³ d'éther. L'ensemble des couches organiques réunies est séché sur CO₃K₂.

On chasse l'éther et le tétrahydrofuranne jusque bain-marie bouillant, puis on met sous vide. On recueille 12 g. d'un produit passant entre 109 et 110° sous 17 mm. (rendement 76%). Il reste un léger résidu.

La fraction de cocur présente les constantes suivantes:

d_4^{20} 0,9065, n_D^{20} 1,4489; h_M calc. 46,47, obs. 46,74

Analyse: C% tr. 68,22, calc. 68,35; H% tr. 11,53, calc. 11,39
pour $C_9H_{18}O_2$.

γ -éthoxypropylvinylcarbinol. ($R = C_2H_5$, $R' = F$) ($C_8H_{14}O_2$)

L'opération a été conduite comme précédemment; dans ce cas, il y a formation abondante de polymères et on ne peut isoler que 2 g. (rendement 14%) d'un produit bouillant à 89-90° sous 16 mm. L'isocyanate de phényle déshydrate ce produit avec formation de diphénylurée.

3ème Partie.Déshydratation des monoéthers de β glycols du type: $RO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)R'_2$, et leur dégradation.

La facilité avec laquelle on accède aux nitriles alcoxypropioniques et à leurs dérivés nous a incité à poursuivre nos recherches dans cette série.

Dans un premier chapitre, sont exposées, la préparation des monoéthers de β glycols, à partir des esters β alcoxypropioniques et leur déshydratation. Un second chapitre traite des différents modes de dégradation thermique des monoéthers de β glycols. Dans un troisième chapitre, enfin, nous montrons le caractère général de la dégradation observée.

Chapitre I

Préparation et déshydratation de $RO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)R'_2$.

1) Partie théorique.

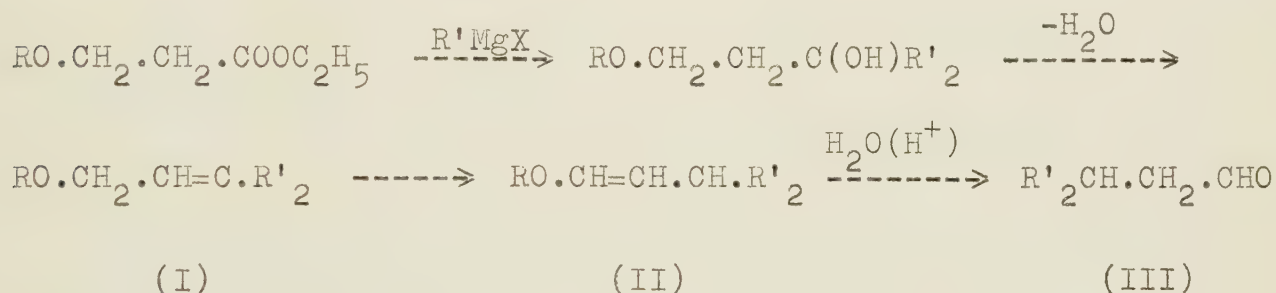
La migration allyle-propénylique d'un étheroxyde a été mise en évidence pour la première fois, par R. Paul et ses collaborateurs (39). Ils ont montré la transposition irréversible de l'éther vinyle-allylique en éther vinyle-propénylique en milieu alcalin (tertio-butyrate de potassium à 125°).



Ces mêmes auteurs ont constaté que par cette méthode, on pouvait également, passer irréversiblement du dihydro-2,5 furanne au dihydro-2,3 furanne avec d'excellents rendements (40)

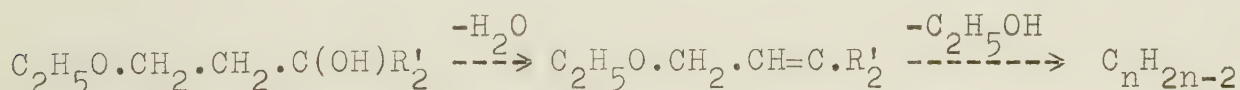


Il nous a donc paru intéressant de préparer des composés du type précédent (I) pour leur faire subir cette transposition (II) dans le but d'arriver finalement à des aldéhydes ramifiés (III) selon la suite des réactions:



Des essais de chauffage en autoclave selon R. Paul, pendant 6 heures de (I) aux températures successives de 150°, 180° et 200° n'ont donné lieu à aucune transposition (absence finale de produit aldéhydique) ni altération du produit initial.

Seul, un essai à 250° a révélé la présence de corps nouveaux (non aldéhydiques) mais de caractère biéthylénique, que R' = C₂H₅ ou C₄H₉. Il y avait donc à la fois déshydratation et désalcoxylation:



Ce résultat n'est pas surprenant car si ROH se fixe facilement sur des composés éthyléniques (acrylonitrile), il se sépare

non moins aisément des dérivés où il entre en position β d'un groupement fonctionnel.

Dans le cas où $R' = C_4H_9$, une cryoscopie dans le benzène établit que le diénique trouvé est sous sa forme monomère:

$M_{tr.} = 156$, pour $M = 152$.

Quand $R' = C_2H_5$, le point d'ébullition, nettement trop élevé fait penser à un corps condensé. La cryoscopie montre que c'est un dimère: $M_{tr.} = 200$ pour $M = 192$.

Les travaux de Merejkovsky (41) sur les alléniques ont établi que le diéthylallène, par simple chauffage, donne un dimère: le bis(diéthyl-méthène) 1-2 cyclobutane:



Les constantes indiquées pour ce corps et celles que nous avons trouvées sont très voisines:

Littérature (41)

Constantes observées

E_{10} 102-104°

E_{14} 111-112°

$n_D^{16,5}$ 1,4864

n_D^{21} 1,4845

$d_4^{16,5}$ 0,8569

d_4^{21} 0,8651

RM. obs. 64,37

RM. obs. 63,55

RM. calc. 63,74

Toutefois, la réfraction moléculaire ne présente aucune exaltation et ce corps ne donne pas d'adduct maléique, d'où l'absence probable de système cumulé ou conjugué.

L'auteur signale, en outre, la formation à côté de ce produit cyclique principal, d'éthyl-3 pentadiène-1,3 :

$\text{CH}_3.\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2$, par isomérisation du diéthylallène. Nous

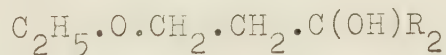
trouvons précisément une fraction légère réagissant avec l'anhydride maléique, qui pourrait être ce diène.

Il n'est pas surprenant de constater, lors de la distillation du dérivé dibutylé, qui passe cependant à point fixe, la présence de stries qui font penser à l'existence simultanée du dibutylallène et de son isomère érythrénique. Une synthèse diénique menée de la même façon caractérise, en effet, le butyl-3 heptadiène-1,3. Toutefois, le test à SO_2 , selon (41), décèle une faible quantité d'érythrénique.

2) Partie expérimentale.

a/ Monoéthers de β glycols.

On a condensé le β éthoxypropionate d'éthyle avec les organomagnésiens suivant la méthode classique. On hydrolyse par une solution glacée de ClNH_4 .



R	E	d_4^t	n_D^t	RM.		Rdt
				calc.	obs.	
C_2H_5	87° / ₁₆	0,8912/ ₂₃	1,4313/ ₂₃	46,94	46,50	75%
C_4H_9	128°/ ₁₃	0,8707/ ₂₂	1,4392/ ₂₂	65,42	65,28	61%

Analyses: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

C% tr. 67,16, calc. 67,50; H% tr. 12,29, calc. 12,50 pour $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2$.

$\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$

C% tr. 71,91, calc. 72,27; H% tr. 12,83, calc. 12,96 pour $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{O}_2$.

b/ Déshydratation des monoéthers de β glycols.

Un essai de pyrolyse sur coton de verre à 340° a été négatif. En présence de MnO , la déshydratation se fait avec un rendement de 60%, mais on lui a préféré la simple distillation lente en présence d'iode, qui mène au produit éthylénique dans de meilleures conditions. Le mode opératoire est différent suivant que $R = C_2H_5$ ou C_4H_9 .

(Ethoxyméthyl)-1 dibutyl-2,2 éthylène. $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH = C(C_4H_9)_2$
($C_{13}H_{26}O$)

25g. de $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_4H_9)_2$ sont distillés très lentement sous 14 mm. en présence de quelques cristaux d'iode, la température du bain de paraffine étant maintenue à 110° . Le distillat est séparé de l'eau, décoloré par SO_3HNa et rectifié. On obtient 19 g. du corps attendu (rendement 83%).

La fraction de coeur présente les constantes suivantes:

E_{14} 104° , d_4^{23} 0,8123, n_D^{23} 1,4382; RI. calc. 53,43, obs. 54,01

Analyse: C% tr. 78,10, calc. 78,78; H% tr. 13,07, calc. 13,13 pour $C_{13}H_{26}O$.

(Ethoxyméthyl)-1 diéthyl-2,2 éthylène. $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH = C(C_2H_5)_2$
($C_9H_{18}O$)

Cette fois le produit distille sous vide sans perte d'eau. On opère, donc, comme suit: en présence d'iode, on porte 32 g. de $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_2H_5)_2$ progressivement jusque 130° sous la pression atmosphérique. L'eau s'élimine et on arrête le chauffage dès qu'apparaît une couche légère dont il sera parlé plus loin. On passe finalement sous vide et recueille 23 g. de produit déshydraté. (rendement 81%).

La fraction de coeur présente les constantes suivantes:

E_{14} 52-54°, d_4^{22} 0,8073, n_D^{22} 1,4274; RM. calc. 44,95, obs. 45,15
analyse: C% tr. 76,12, calc. 76,05; H% tr. 12,89, calc. 12,67
pour $C_9H_{18}O$.

c/ Formation de composés érythréniques et alléniques.

On opère à 250° en suivant les indications de R. Paul pour la transposition allylique-propénylique. Le milieu alcalin provoque le départ de C_2H_5OH (mais le produit seul, chauffé 6 h. en autoclave à 250° n'est pas altéré).

On introduit dans un autoclave 6 g. de potasse, 18 g. d'alcool tertibutylique et 0,1 mole de $C_2H_5O.CH_2.CH=C(R)_2$. On chauffe à 250° pendant 6 h., puis on transvase dans un ballon et distille. Voici les résultats:

$R = C_2H_5$ On obtient des têtes vers 98-101° auxquelles on joint la couche légère qui se sépare du $(CH_3)_3C.OH$ chassé, par addition d'un grand volume d'eau.

6,7 g. de produit bouillant à 111-112° sous 14 mm.
(rendement 70%): le bis (diéthylméthane)-1,2 cyclobutane.
L'analyse de ce dernier corps a donné:

C% tr. 87,61, calc. 87,50; H% tr. 12,50, calc. 12,50 pour $C_{14}H_{24}$

Pour vérifier la présence de l'éthyl-3 pentadiène-1,3, les têtes ont été rectifiées. Le coeur présente les constantes:
 E_{760} 99-100°, d_4^{24} 0,7405, n_D^{24} 1,4506; RM. calc. 33,60, obs. 34,87.

Il a été condensé avec l'anhydride maléique:

Dans un tube, on met en suspension 3 g. d'anhydride maléique dans 10 cm³ de benzène. On ajoute, alors 2 g. d'éthyl-3 pentadiène-1,3 et scelle le tube. On laisse 12 h. à la température

ambiante, puis chauffe 5 h. à 100°. Après refroidissement, on chasse une partie du solvant: le composé cristallise sous forme de paillettes feutrées. Après deux recristallisations dans l'éther de pétrole, l'adduct fond à 69°5.

Analyse: C% tr. 67,71, calc. 68,04; H% tr. 7,21, calc. 7,31
pour $C_{11}H_{14}O_3$.

$R = C_4H_9$ La distillation fournit uniquement un mélange d'isomères allénique et érythrénique avec un rendement de 75%. La fraction de coeur présente les constantes suivantes:

E_{15} 77-78°, d_4^{19} 0,7302, n_D^{19} 1,4656; M. calc 52,01, obs. 54,01
Analyse: C% tr. 87,15, calc. 86,84; H% tr. 13,19, calc. 13,15
pour $C_{11}H_{20}$.

Le butyl-3 heptadiène-1,3 se condense avec l'anhydride maléique en donnant un adduct: F = 68°5. Sur le composé en surfusion, on a relevé les constantes suivantes:

$E_{0,4}$ 145-146°, d_4^{20} 1,0822, n_D^{20} 1,4890
Analyse: C% tr. 72,03, calc. 72,00; H% tr. 8,70, calc. 8,80
pour $C_{15}H_{22}O_3$.

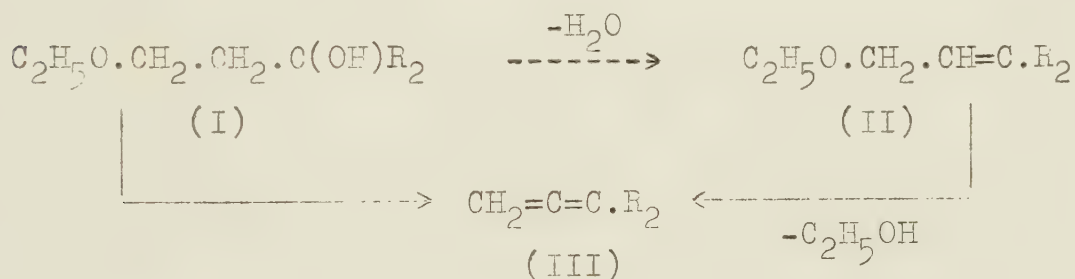
L'anhydride maléique provoque, à côté de la combinaison cristallisée, des polymères caoutchouteux et résineux, comme l'ont remarqué Farmer et Warren (42) dans des cas analogues.

Chapitre II

Dégradation des monoéthers de β glycols.

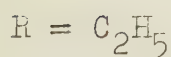
1) Partie théorique

On a vu précédemment que la déshydratation des composés (I) conduisait, principalement, aux éthers β éthyléniques (II) et que ces derniers, isolés, se décomposaient, par chauffage en milieu alcalin, en diènes (III) susceptibles de se réarranger ou de se cycliser.



Il était donc à penser que, par dégradation plus profonde, (I) pouvait engendrer directement (III), se comportant en cela comme les glycols correspondants $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})\text{R}_2$.

Nous nous sommes proposés de vérifier cette hypothèse sur les composés (I) où $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ et C_4H_9 .

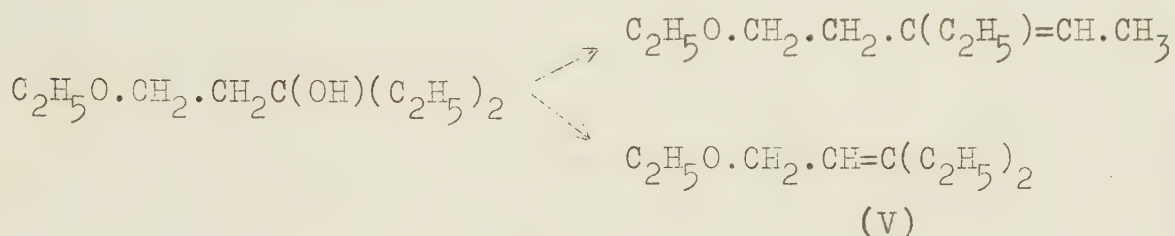


En poursuivant la décomposition de $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sur iode par un chauffage progressif jusqu'à 150° , on isole une fraction qui distille entre 96 et 102° . Il s'agit d'un mélange de produits diéthyléniques. Cette fois, le test au SO_2 révèle une portion plus importante d'érythrénique. Le composé maléique fond au même point que celui formé avec l'érythrénique obtenu en

petite quantité par chauffage de $C_2H_5O.CH_2.CH=C(C_2H_5)_2$ en autoclave.

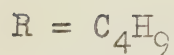
L'oxydation permanganique du produit primaire de la déshydratation montre que celle-ci se produit dans deux sens

(1V)



car on isole à la fois CH_3COOH et $C_2H_5O.CH_2.COOH$. La formation simultanée des composés alléniques et érythréniques s'explique par l'enlèvement de C_2H_5OH à (1V) et (V). Mais il est bien évident que les proportions relatives varient avec les conditions opératoires (température, milieu alcalin...), qu'il y ait réarrangement au stade (1V) - (V) ou au stade carbures.

Les résultats de la dégradation de $C_2H_5O.CH_2.CH_2.C(OH)(C_2H_5)_2$ sont en tous points comparables à ceux de la déshydratation du vinyl-diéthyl carbinol $CH_2=CH.C(OH)(C_2H_5)_2$ (7)



Par chauffage prolongé sur iode à pression atmosphérique jusque vers 180° , on obtient cette fois un mélange de carbures monoéthyléniques tandis qu'il se forme de l'acétaldéhyde.

Il ne semble pas que l'on ait:



suivi de

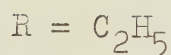


Il est plus probable que C_2H_5OH libéré est oxydé par l'iode avec réduction du diène conjugué en monoéthylénique.

Le carbure présente un indice n_D^{24} 1,4312 très voisin de celui du mélange de carbures (butyl-3 heptène et éthyl-5 nonène) n_D^{20} 1,4345. Par hydrogénation catalytique, à chaud, il ne fixe qu'une molécule de H_2 et conduit à l'éthyl-5 nonane, dont les constantes sont en bon accord avec celles de la littérature (43).

	E	d_4	n_D	calc.	RM. obs.
Littérature	71°/16	0,7513/19,2	1,4209/19,5	53,02	52,64
Observées	66°/13	0,7445/24	1,4183/24	53,02	52,83

2) Partie expérimentale



a/ Dégradation de $C_2H_5O.CH_2CH_2C(OH)(C_2H_5)_2$

51 g. de produit sont soumis à un chauffage lent et progressif avec une pincée d'iode, il y a élimination d'eau, d'alcool et formation de carbures diéthyléniques (dont on récupère une partie par grande dilution de la solution aqueuse). On décante ces derniers, laisse séjourner sur Cl_2Ca puis distille. On isole 20g. (rendement 66%) d'un produit bouillant entre 96 et 102°. Il reste un résidu important (16 g.) de polymères. Une rectification soignée (5 tours) nous a permis d'isoler les deux isomères toujours souillés, malgré tout, l'un de l'autre.

	E	d_4	n_D	calc.	RM. obs.
Corps plutôt allénique	97-98°/760	0,7428/24	1,4410/24	33,60	34,13
Corps plutôt érythrénique	99-100°/760	0,7380/24	1,4428/24	33,60	34,48

Les auteurs russes (7) trouvent dans la déshydratation du diéthylvinylcarbinol, pour une fraction E = 100°-103° à la pression atmosphérique les constantes: d_4^{20} 0,7374, n_α^{20} 1,4463.

La combinaison maléique avec l'érythrénique fond à 69°5 comme on l'a déjà vu précédemment. Les russes donnent F 71-72°. Analyse: C% tr. 87,75, calc. 87,50; H% tr. 12,68, calc. 12,50 pour C_7H_{12} .

b/ Oxydation permanganique.

On traite le dérivé β éthoxyéthylénique dilué d'un grand volume d'eau par MnO_4K solide. On distille la solution aqueuse à la pression ordinaire. Une fraction de tête est versée dans une solution alcoolique de dinitro-2,4 phénylhydrazine. Il se forme des cristaux, jaune orangé, qui présentent une fusion peu nette vers 66-67°, ce qui laisse supposer un mélange de $(C_2H_5)_2CO$ et de $C_2H_5O(CH_2)_2CO.C_2H_5$. Après évaporation de la solution à 1/3 du volume initial, on acidifie le résidu par de l'acide sulfurique au 1/2 et extrait à l'éther (extraction continue).

On isole, alors, en quantités égales de l'acide acétique E_{760} 117-119° (rougit une solution de chlorure ferrique neutre et précipite l'acétate de fer à l'ébullition) et de l'acide éthoxyacétique E_{15} 104°.

R = C_4H_9 a/ Dégradation de $C_2H_5O.CH_2.CH_2.C(OH)(C_4H_9)_2$

69 g. de $C_2H_5O.CH_2CH_2C(OH)(C_4H_9)_2$ sont chauffés en présence d'iode; on laisse la température monter jusque 180° en deux à trois heures. Une distillation sous vide donne alors 23 g. (rendement 50%) d'un produit passant à 66° sous 13 mm.; la littérature indique 66-68° sous 12 mm. (44).

Analyse: C% tr. 85,71, calc. 85,71; H% tr. 14,19, calc. 14,29 pour $C_{11}H_{22}$.

Le résidu, constitué de polymères, est encore plus important ici (26 g.).

Les produits de dégradation recueillis (eau et acétaldéhyde) sont soumis à l'action d'une solution alcoolique de dinitro-2,4 phénylhydrazine. Il se forme des cristaux, jaune orangé, que nous identifions à la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'acétaldéhyde (F 164°; Litt. 165°). Le point de fusion du mélange ne présente pas de dépression sensible F 162°5.

b/ Hydrogénation des isomères éthyléniques.

1/10 de molécule, soit 14 g. du mélange des isomères est ajouté à 55 cm³ d'éthanol contenant 4 g. de nickel Raney, préparé selon R. Paul (45). Une agitation à température et pression ordinaires n'est pas suffisante et on porte le mélange à 124° sous 140 kgs pendant 2 à 3 heures. Le produit absorbe 13 kgs, ce qui correspond à la saturation d'une double liaison. On filtre le nickel, chasse l'alcool et relargue de ce dernier l'hydrocarbure entraîné. La distillation fournit alors 12 g. d'un produit bouillant à 66° sous 13 mm. (rendement 85%).

Analyse: C% tr. 84,90, calc. 84,51; H% tr. 15,36, calc. 15,49
pour C₁₁H₂₄.

Chapitre III

Généralisation de la dégradation des monoéthers de β glycols.

1) Partie théorique.

En faisant varier la nature des radicaux R et R' du composé $RO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)R'_2$, nous avons pu effectué une étude plus générale de la dégradation des monoéthers de β glycols. Pour ce travail, nous avons fait subir à la molécule les trois groupes de modifications suivantes:

- A) R' restant égal à C_2H_5 , on attribue successivement à R les valeurs C_4H_9 et $C_6H_5 \cdot CH_2$.
- B) On fait $R = R' = CH_3$ et on substitue un radical alcoyle à l'un des hydrogènes qui participent à l'enlèvement de ROH lors de la dégradation.
- C) On prépare des composés où R' est plus grand que R.

A) R' restant égal à C_2H_5 , on constate, quel que soit R (C_2H_5 , C_4H_9 , $C_6H_5 \cdot CH_2$), que la dégradation se fait de la même manière :



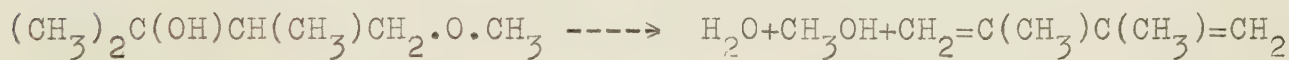
L'opération est menée vers 140-150   quand $R = C_4H_9$ et semble

se faire plus facilement qu'avec $R = C_2H_5$. Par contre, si $R = C_6H_5 \cdot CH_2$ il faut chauffer vers $210-215^\circ$.

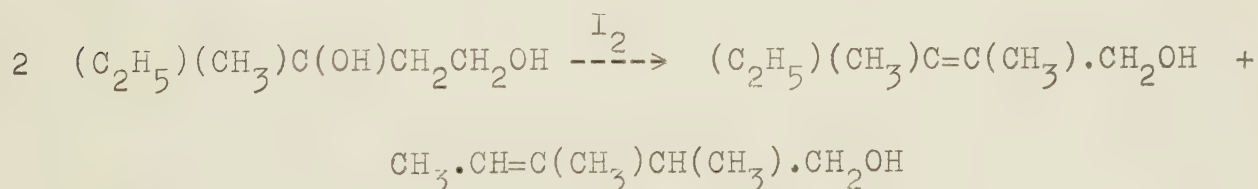
Dans chaque cas, on isole le produit de déshydratation par simple distillation sous vide en présence d'iode.

B) On prépare un composé de type $ROCH_2\overset{*}{CH}(R)C(OH)(R)_2$. On rend ainsi l'hydrogène, marqué d'un astérisque, plus mobile, et on doit favoriser la déshydratation dans le sens $RO \cdot CH_2C(R)=C \cdot R_2$.

Fritz Strauss et Walter Thiel (46) qui ont étudié ce mono-éther de glycol quand $R = CH_3$, signalent que sa transformation en diméthyl-2,3 butadiène ne devait pas rencontrer de grosses difficultés, mais ne l'ont pas réalisée.



D'autre part, J. Dreux (47) indique que le produit de déshydratation du diméthyl-2,3 pentanediol-1,3 est constitué par deux isomères, l'hydrogène enlevé à la molécule de glycol provenant et d'un carbone secondaire et d'un carbone tertiaire:



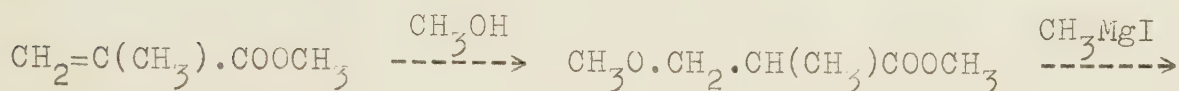
Dans notre travail, nous avons analysé les produits d'une dégradation plus poussée des monoéthers de glycols de ce type. Nous sommes partis du méthacrylate de méthyle, produit commercial ⁺ de choix.

L'addition de $R'OH$, en milieu alcalin, à cet ester suivant

gracieusement offert par la Société Alsthom.

Bieber (48) conduit à l'ester alcoxy-3 méthyl-2 propionique. Pour éviter des réactions de transestérification donnant lieu à des produits multiples, il est indiqué de faire $R' = R = CH_3$.

Une réaction magnésienne fournit ensuite le composé cherché:



Ce produit a été dégradé sur iode. A côté d'eau et de méthanol, nous avons isolé le diméthyl-2,3 méthoxy-1 butène-2 (I) et le diméthyl-2,3 butadiène 1-3 (II) dans les proportions d'environ:



(II) moins abondant a pu, toutefois être caractérisé par ses constantes et le point de fusion de son adduct maléique.

C) Dans le chapitre précédent, nous avons montré que $C_2H_5O(CH_2)_2C(OH)(C_4H_9)_2$ se déshydratait sur iode en aldéhyde et produits monoéthyléniques, transformation différente qu'on pouvait attribuer à l'encombrement de la molécule au voisinage de la fonction alcool libre, ou à la nature des radicaux R et R' dans $RO(CH_2)_2C(OH)R'_2$.

De ces deux hypothèses, la première s'est avérée fausse, puisqu'en donnant à R la valeur C_4H_9 (R' restant égal à C_4H_9),

nous retrouvons le cas général de dégradation en alcool et carbures biéthyléniques.

Par contre, si R' est plus lourd que R nous observons encore une scission avec formation de produits monoéthyléniques non alcoxylés. C'est ainsi qu'avec $\text{CH}_3\text{O}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ on a, vraisemblablement:



$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ mélange de $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ et de $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)=\text{CH}.\text{C}_3\text{H}_7$

L'existence des carbures éthyléniques $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ a été confirmée avec certitude par l'analyse et l'absence de tout adduct avec l'anhydride maléique. Nous n'avons pu, par contre, identifier le méthanal décomposé par l'iode à la température de la réaction.

2) Partie expérimentale.

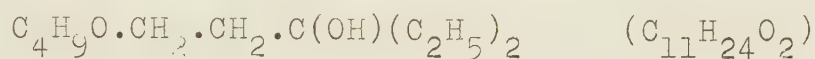
Préparation des monoéthers de β glycols $\text{RO}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

L'addition des alcools butylique et benzylique à l'acrylonitrile se fait avec de bons rendements comme l'indique la littérature (14) (49). Leur transformation en ester méthylique s'effectue facilement, rendement respectif 83 et 76%.

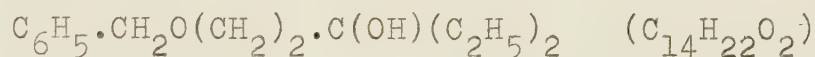
Le β benzyloxypropionate de méthyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$) est nouveau. La fraction de coeur présente les constantes suivantes:

$E_{0,2}$ 102° , d_4^{23} 1,075, n_D^{23} 1,4971; RM. calc. 52,70, obs. 52,94
Analyse: C% tr. 68,52, calc. 68,04; H% tr. 7,52, calc. 7,21
pour $C_{11}H_{14}O_3$.

On passe ensuite aux monoéthers de β glycols dans des conditions satisfaisantes (rendements 70 et 75%) par condensation magnésienne. Les fractions de coeur présentent respectivement les constantes suivantes:



E_{17} $111^\circ 5$, d_4^{24} 0,8747, n_D^{24} 1,4336; RM. calc. 56,18, obs. 55,92
Analyse: C% tr. 69,61, calc. 70,21; H% tr. 12,63, calc. 12,76
pour $C_{11}H_{24}O_2$.



$E_{0,3}$ 119° , d_4^{17} 0,9901, n_D^{17} 1,5030; RM. calc. 66,43, obs. 66,28
Analyse: C% tr. 75,33, calc. 75,67; H% tr. 9,98, calc. 9,90
pour $C_{14}H_{22}O_2$

Produits de déshydratation.

On les isole par simple distillation sur iode avec de bons rendements. 80%.



La purification de ce produit s'avère délicate. Nous donnons les constantes

E_{15} 85° , d_4^{17} 0,8266, n_D^{17} 1,4362; RM. calc. 54,19, obs. 53,79.
pour l'échantillon dont l'analyse suit:

C% tr. 75,02, calc. 77,64; H% tr. 12,87, calc. 12,94 pour $C_{11}H_{22}O$

Benzyloxyméthyl-2 diéthyl-1,1 éthylène. $C_6H_5CH_2OCH_2CH=C(C_2H_5)_2$
 $(C_{14}H_{20}O)$

$E_{O,6}$ 98°, d_4^{22} 0,9359, n_D^{22} 1,5033; RM. calc. 64,44, obs. 64,47
 Analyse: C% tr. 81,66, calc. 82,35; H% tr. 9,80, calc. 9,80 pour $C_{14}H_{20}O$.

Produits de dégradation.

$R = C_4H_9$ La température étant maintenue entre 140 et 150° on recueille de l'eau. La rectification des produits organiques donne:

- l'hydrocarbure C_7H_{12} E_{760} 96-98°, n_D^{18} 1,4433
- l'alcool butylique E_{760} 116-117°, n_D^{18} 1,4040

$R = C_6H_5CH_2$ Il se forme avec élimination d'eau:

- l'hydrocarbure C_7H_{12} E_{760} 96-98°, d_4^{23} 0,7592; la densité est un peu forte mais on avait trouvé aussi à la première distillation de ce mélange pour $R = C_2H_5$, d_4^{24} 0,7582
- et l'alcool benzylique E_{18} 97°, n_D^{22} 1,5380

La dégradation n'a pas lieu ici avant 200°. Dans un premier essai à 205°, nous n'avons pu identifier l'alcool benzylique avec certitude. En effet, à cette température, il se formait en même temps un produit excessivement lacrymogène, indice global n_D^{24} 1,5710, iodure de benzyle, semble-t-il. Pour l'éliminer, nous avons mené notre second essai à 215° qui est la température optimum pour cette dégradation.

Préparation de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$.

On condense l'iodure de méthyle magnésium avec le méthoxy-3 méthyl-2 propionate de méthyle. Rendement 70%. Les constantes trouvées sont en bon accord avec celles de F. Strauss (46) qui y arrive par une autre voie. Constantes trouvées:

E_{18} 64° , n_D^{20} 1,4252, d_4^{20} 0,9024; RM. calc. 37,70, obs. 37,42

Constantes de Strauss: E_{15} $58-59^\circ$, d_4^{20} 0,9012.

Dégradation de $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$.

Elle est menée vers $120-130^\circ$. On élimine l'eau et fractionne. Sur un mélange de 10,5 g. de produit recueilli, on isole:

-2 g. de diméthyl-2,3 butadiène-1,3, dont les constantes, au deuxième tour sont:

E_{760} $69-70^\circ$, d_4^{23} 0,7324, n_D^{23} 1,4362;

La littérature indique: E_{760} 70° , d_4^{20} 0,7304, n_D^{20} 1,4377.

L'adduct maléique recristallisé de l'éther de pétrole fond à 77° (littérature 78°).

-8,5 g de $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, E_{760} 112°

(Strauss donne E_{750} 115°), dont on a pris les constantes suivantes:

d_4^{22} 0,7942, n_D^{22} 1,4122; RM. calc. 35,71, obs. 35,73;

Analyse: C% tr. 73,68, calc. 73,68; H% tr. 12,17, calc. 12,28 pour $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ et son produit de déshydratation .

On parvient à $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ par les méthodes

vues précédemment . Rendement 62% à partir de l'ester méthylique
On a noté les constantes:

$E_{0,5}$ 103° , d_4^{22} 0,8658, n_D^{22} 1,4414; RM. calc. 74,66, obs. 74,48.

Analyse: C% tr. 73,91, calc. 73,77; H% tr. 13,19, calc. 13,11
pour $C_{15}H_{22}O_2$.

Sa distillation, sur I_2 , sous vide fournit le dibutyl-1,1
butoxyméthyl-2 éthylène $C_4H_9OCH_2CH=C(C_4H_9)_2$ ($C_{15}H_{30}O$)

dont les constantes sont:

$E_{0,3}$ 94° , d_4^{23} 0,8288, n_D^{23} 1,4428; RM. calc. 72,67, obs. 72,27

Analyse: C% tr. 78,65, calc. 79,64; H% tr. 13,18, calc. 13,27.
pour $C_{15}H_{30}O$.

Dégradation de $C_4H_9O(CH_2)_2C(OH)(C_4H_9)_2$.

Elle a lieu à 160° et on identifie successivement:

- l'alcool butylique à $115-116^\circ$, n_D^{25} 1,4005
 - un mélange d'allénique et d'érythrénique $C_{11}H_{20}$, d_4^{25} 0,7716
- ce qui correspond à une dégradation normale.

Etude de $CH_3O.CH_2.CH(CH_3)C(OH)(C_4H_9)_2$.

Obtenu à partir du méthacrylate de méthyle, ce composé
se déshydrate en partie à sa distillation. On arrive, cependant,
à isoler 50% de la quantité attendue. Constantes:

E_{18} 133° , d_4^{25} 0,8718, n_D^{25} 1,4400; RM. calc. 65,42, obs. 65,29.

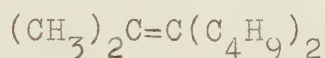
Analyse: C% tr. 73,03, calc. 72,27; H% tr. 12,85, calc. 12,96
pour $C_{13}H_{28}O_2$.

Sur iode, sa déshydratation est totale. Le mélange d'isomères présente les constantes suivantes:

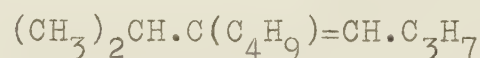
E_{19} 109, d_4^{28} 0,3133, n_D^{28} 1,4400; RM. calc. 63,43, obs. 64,16
Analyse: C% tr. 79,12, calc. 78,78; H% tr. 13,13, calc. 13,13
pour $C_{13}H_{26}O$.

La dégradation de $CH_3OCH_2CH(CH_3)C(OH)(C_4H_9)_2$,

s'effectue assez difficilement en poussant la température jusque vers 170° ; mais dès 130° , on constate que celle-ci n'est plus régulière et s'accompagne de violents soubresauts. On isole un produit qui ne donne pas de combinaison maléique et dont l'analyse correspond à $C_{12}H_{24}$, mélange de deux isomères (A) et (B) où (A) prédomine.



(A)



(B)

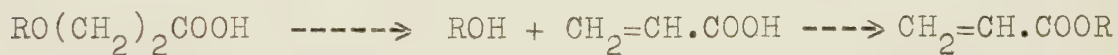
La littérature (50) donne pour la forme (A) les constantes
 E_{15} 80-85°, n_D^{20} 1,4374

Nous trouvons pour le mélange (A) et (B) les constantes:
 E_{18} 90°, n_D^{25} 1,4442, d_4^{25} 0,7791; RM. calc. 57,17, obs. 57,30
Analyse: C% tr. 85,88, calc. 85,71; H% tr. 14,12, calc. 14,29
pour $C_{12}H_{24}$.

C O N C L U S I O N

Dans le présent travail, nous avons réalisé:

- 1°/ La préparation des aldéhydes alcoylés $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$ pour $n = 1, 3, 4$, dont plusieurs étaient inconnus, par réduction des acides $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ correspondants, au moyen de HCOOH sur MnO .
- 2°/ Ces aldéhydes nous ont permis notamment de passer, par condensations magnésiennes, aux monoéthers de glycols 1-4, $\text{RO}(\text{CH}_2)_3\text{CHOH.R'}$, R' saturé ou éthylénique.
- 3°/ Les acides $\text{RO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ ne se prêtent pas à cette réduction mais se décomposent; ils donnent principalement:



à côté d'autres produits.

- 4°/ Une étude détaillée des éthers de β glycols $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{R}'_2$ a été faite.

Leur déshydratation fournit $\text{ROCH}_2\text{CH}=\text{CR}'_2$ et, dans des conditions plus poussées, une dégradation.

a) si $\text{R} \gg \text{R'}$, en alcool ROH et carbures biéthyléniques (allénique et érythrénique)

b) si $\text{R} < \text{R'}$, en aldéhyde et carbures monoéthyléniques.

Bibliographie

(1)	M. Rotbard	Ann. de Chim.	1934	<u>1</u>	439
(2)	Reynolds	Am. Chem. J.	1910	<u>44</u>	328
(3)	Delaby	Bull. Soc. Chim.	1926	<u>39</u>	1575
(4)	Bouis	Ann. de Chim.	1928	<u>9</u>	407
(5)	Prévost	Ann. de Chim.	1928	<u>10</u>	147
(6)	Locquin et Sung Wouseng	C. R.	1922	<u>174</u>	1551
(7)	A.A.Zhdanov Univ. Leningrad	J. Gen. Chem.	1951	<u>21</u>	1124
(8)	Heintz	Ann. der Physik		<u>109</u>	305
(9)	Sommelet	Ann. de Chim.	1906	<u>9</u>	489
(10)	Organic Syntheses		1947	<u>2</u>	260
(11)	Henry	Ber.		<u>2</u>	276
(12)	Palomaa	Chem. Zentr.	1912	<u>11</u>	596
(13)	Gauthier	Ann. de Chim.	1909	<u>16</u>	304
(14)	Mac Gregor et Pugh	J. Chem. Soc.	1945	<u>2</u>	535
(15)	R.V. Christian	J. Am. Chem. Soc.	1948	<u>70</u>	1333
(16)	Palomaa	Ber.	1931	<u>64</u>	800
(17)	Fittig et Strom	Lieb. Ann. der Chem.		<u>267</u>	200
(18)	Noyes Stones	Am. Chem. J.	1898	<u>19</u>	779
(19)	Fieser	J. Am. Chem. Soc.	1948	<u>70</u>	3206
(20)	Voreux	Dipl. E. Sup. Lille	1950		
(21)	Klüger	Mon. f. Chem.	1905	<u>26</u>	882
(22)	Krausz	Ann. de Chim.	1949	<u>4</u>	811
(23)	Drake	J. Am. Chem. Soc.	1938	<u>60</u>	73
(24)	L.F. Hatch	J. Am. Chem. Soc.	1945	<u>67</u>	39
(25)	R. Paul	Bull. Soc. Chim.	1948	<u>1</u>	197
(26)	Schulz	Angew. Chem.	1950	<u>62</u>	105
(27)	R.H. Hall	Chemistry and Industry	1950		775
(28)	Sabatier et Mailhe	C. R.	1912	<u>154</u>	562
	"	"	1914	<u>158</u>	831

(29)	H. Normant et F. Dewilde	Bull. Soc. Chin.	1953	<u>1</u>	22
(30)	Identification of Organic Compounds	3ème édition			171
(31)	Perkin	J. Chem. Soc.	1896	<u>69</u>	1483
(32)	Reformatsky	J. Phys. Chem. russe		<u>54</u>	477
(33)	Moureaux, Boutaric	J. Chim. Phys.		<u>18</u>	348
(34)	Rehberg	J. Am. Chem. Soc.	1946	<u>68</u>	544
(35)	Helferich	Ber.	1919	<u>52</u>	1802
(36)	Dewaël	Bull. Soc. Chin. belge	1926	<u>35</u>	303
(37)	H. Normant	C. R.	1954	<u>239</u>	1510
(38)	H. Normant	C. R.	1955	<u>240</u>	314
(39)	R. Paul	Bull. Soc. Chin.	1950	<u>1</u>	122
(40)	R. Paul	Bull. Soc. Chin.	1950	<u>7</u>	668
(41)	Merejkovsky	J. Soc. Chin. russe	1913	<u>45</u>	1973
(42)	Farmer et Warren	J. Chem. Soc.	1931	<u>2</u>	3221
(43)	K. Hess	Lieb. Ann. der Chem.	1925	<u>441</u>	156
(44)	J.M. Church	J. Am. Chem. Soc.	1934	<u>56</u>	176
(45)	R. Paul	Bull. Soc. Chin.	1940	<u>7</u>	296
(46)	F. Strauss et W. Thiel	Lieb. Ann. der Chem.	1936	<u>525</u>	151
(47)	J. Dreux	Bull. Soc. Chin.	1955	<u>6</u>	886
(48)	P. Bieber	Thèse Strasbourg	1953		3
(49)	Utermohlen	J. Am. Chem. Soc.	1945	<u>67</u>	1505
(50)	F.C. Witmore	J. Am. Chem. Soc.	1933	<u>55</u>	1528

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

**Réarrangements par l'intermédiaire de l'ion carbonium
en séries aliphatique et cyclique, saturées ou
éthyléniques.**

Vu et approuvé,
Paris, le 22 octobre 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences :
J. PERES

Vu et Permis d'imprimer,
Le Recteur de l'Académie de Paris :
J. SARRAILH

